

PUB. NO.: 10-170966 [JP 10170966 A]
PUBLISHED: June 26, 1998 (19980626)
INVENTOR(s): NIHEI YASUKAZU
APPLICANT(s): FUJI PHOTO FILM CO LTD [000520] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 08-329793 [JP 96329793]
FILED: December 10, 1996 (19961210)
INTL CLASS: [6] G02F-001/37
JAPIO CLASS: 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS -- Optical Equipment)
JAPIO KEYWORD: R002 (LASERS); R003 (ELECTRON BEAM)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the occurrence of domain inversion even in a part between electrodes of a prescribed pattern in a method for impressing electric field on a ferroelectric substance by using the electrodes of prescribed pattern and forming the part of the ferroelectric substance facing the electrodes described above as local domain inversion part.

SOLUTION: The electrodes 2 of the prescribed pattern are formed on one surface 1a of an MgO-LiNbO₃ substrate, which is the ferroelectric substance having a monopolarized nonlinear optical effect. The substrate 1 is subjected to corona electrification by these electrodes 2 and a corona wire 4 disposed on the surface 1c side opposite to the one surface 1a and the electric fields are impressed thereon, by which the parts of the substrate 1 facing the electrodes 2 are formed as the local domain inversion parts 6. At this time, ridge parts 1b of the shape corresponding to the electrode patterns are formed on the substrate 1 and the electrodes 2 and formed on the surfaces of these ridge parts 1b.
?

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-170966

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月26日

(51) Int. Cl.⁶

G 0 2 F 1/37

識別記号

F I

G 0 2 F 1/37

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-329793

(22) 出願日 平成8年(1996)12月10日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 二瓶 靖和

神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富

士写真フイルム株式会社内

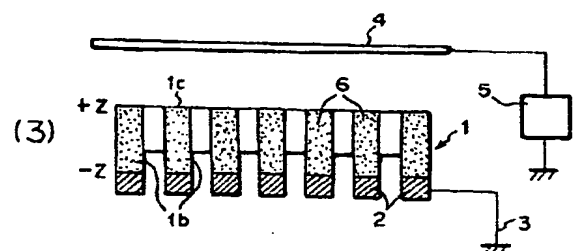
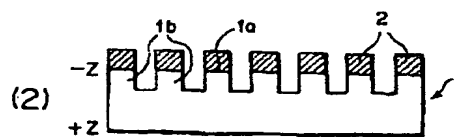
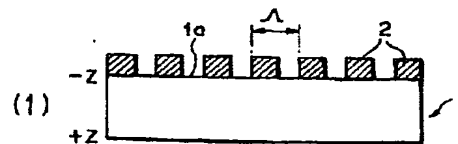
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 強誘電体のドメイン反転構造形成方法および光波長変換素子

(57) 【要約】

【課題】 所定パターンの電極を用いて強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の上記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする方法において、所定パターンの電極の間の部分でもドメイン反転が起こることを防止する。

【解決手段】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体である MgO-LiNbO_3 、基板1の一表面1aに所定パターンの電極2を形成し、これらの電極2と、上記一表面1aと反対の表面1c側に配したコロナワイヤー4とにより基板1をコロナ帯電させてそこに電場を印加し、該基板1の電極2に対向する部分を局所的なドメイン反転部6とする際に、基板1に電極パターンに対応した形状のリッジ部1bを形成し、電極2をこのリッジ部1bの表面に形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターンの電極を形成した後、この電極を介して前記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の前記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする強誘電体のドメイン反転構造形成方法において、

前記強誘電体の一表面に前記所定パターンに対応した形状のリッジ部を形成し、このリッジ部の表面に前記電極を形成することを特徴とする強誘電体のドメイン反転構造形成方法。

【請求項2】 前記強誘電体の一表面に前記所定パターンの電極を形成し、この電極をマスクとして該一表面をエッチングすることにより前記リッジ部を形成することを特徴とする請求項1記載の強誘電体のドメイン反転構造形成方法。

【請求項3】 前記所定パターンの電極が所定周期 Λ で繰り返す周期電極である場合、前記リッジ部の高さが 0.1Λ 以上に設定されていることを特徴とする請求項1または2記載の強誘電体のドメイン反転構造形成方法。

【請求項4】 非線形光学効果を有する強誘電体に、請求項1から3いずれか1項記載の方法により周期ドメイン

$$\Lambda c = 2\pi / \{ \beta(2\omega) - 2\beta(\omega) \} \quad \cdots (1)$$

ただし $\beta(2\omega)$ は第2高調波の伝搬定数

$\beta(\omega)$ は基本波の伝搬定数

で与えられるコヒーレント長 Λc の整数倍になるように設定することで、基本波と第2高調波との位相整合を取ることができる。非線形光学材料のバルク結晶を用いて波長変換する場合は、位相整合する波長が結晶固有の特定波長に限られるが、上記の方法によれば、任意の波長に対して(1)を満足する周期 Λ を選択することにより、効率良く位相整合を取ることが可能となる。

【0004】 上述のような周期ドメイン反転構造を形成する方法の1つとして、特開平7-72521号に示されるように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターンの周期電極を形成した後、これらの電極と、上記一表面と反対の表面側に配したコロナワイヤーとにより強誘電体をコロナ帯電させてそこに電場を印加し、該強誘電体の上記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする方法が知られている。

【0005】 またこのコロナ帯電を利用する他、例えば特開平4-335620号に示されるように、所定パターンの周期電極を形成した表面の反対側の強誘電体表面に全面電極を形成し、この全面電極と周期電極とにより強誘電体に直接的に電場を印加して、局所的なドメイン反転部を形成する方法も知られている。

【0006】 さらに電子情報通信学会技術報告LQE95-94(1995-11) pp.7~12に示されるように、上述の周期電極

ン反転構造が形成されてなる光波長変換素子。

【請求項5】 前記強誘電体が、 $\text{LiNb}_3\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) または、それに MgO あるいは ZnO がドーピングされたものであることを特徴とする請求項4記載の光波長変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基本波を第2高調波等に変換する光波長変換素子、特に詳細には周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子に関するものである。

【0002】 また本発明は、このような光波長変換素子を作成するために、非線形光学効果を有する強誘電体に所定パターンのドメイン反転構造を形成する方法に関するものである。

【0003】

【従来の技術】 非線形光学効果を有する強誘電体の自発分極(ドメイン)を周期的に反転させた領域を設けた光波長変換素子を用いて、基本波を第2高調波に波長変換する方法が既にBleombergenらによって提案されている(Phys. Rev., vol.127, No. 6, 1918 (1962) 参照)。この方法においては、ドメイン反転部の周期 Λ を、

を介して強誘電体に電場を印加する際に、強誘電体の電極間部分をプロトン交換しておいてから電場を印加するようにした方法も提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 以上説明した周期電極を利用する強誘電体のドメイン反転構造形成方法は、強誘電体に電子線ビームを照射する方法等に比べれば生産性に優れているが、その半面、強誘電体の周期電極の直下部分のみならず、周期電極の間の部分でもドメイン反転が起こりやすくなっている。そうであると、形成された周期ドメイン反転構造は周期性が良くないものとなってしまう、そのような周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子は波長変換効率が低いものになってしまう。

【0008】 このように、所定パターンの電極の間の部分でもドメイン反転が起きてしまうのは、電極部からの染み出し電界によるものと考えられる。電極線幅を細くすれば、この染み出し電界の広がりを抑えることができるが、電極線幅を細くすることには技術上の限界があり、特に周期ドメイン反転構造の周期が小さい場合は電極線幅を極めて細くしなければならず、対応困難である。

【0009】 前述の電子情報通信学会技術報告LQE95-94(1995-11) pp.7~12に示された方法は、周期電極間の部分のドメイン反転を抑えるために、強誘電体の電極間部分をプロトン交換するようにしたものである。しかしこ

ここでは、非線形光学効果を有する強誘電体として LiTaO_3 を用いた例が報告されているだけであり、例えば MgO がドーブされた LiNbO_3 を用いた場合は、周期電極間の部分のドメイン反転を抑える効果は極めて低いことが判明している。

【0010】つまり、 MgO ドーブの LiNbO_3 においてはプロトン交換によりその表面抵抗が大きく低下し、そのために表面チャージが動きやすくなって、周期電極の間の部分でもドメイン反転が起こりやすくなるのである。

【0011】本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、所定パターンの電極を用いて強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の上記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする方法において、所定パターンの電極の間の部分でもドメイン反転が起こることを防止し、よって周期ドメイン反転構造を形成する場合はその周期性を向上させることを目的とするものである。

【0012】また本発明は、周期性に優れた周期ドメイン反転構造を有する光波長変換素子を提供することを目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明による強誘電体のドメイン反転構造形成方法は、先に述べたように、単分極化された非線形光学効果を有する強誘電体の一表面に所定パターンの電極を形成した後、この電極を介して上記強誘電体に電場を印加し、該強誘電体の上記電極に対向する部分を局所的なドメイン反転部とする強誘電体のドメイン反転構造形成方法において、強誘電体の一表面に上記所定パターンに対応した形状のリッジ部を形成し、このリッジ部の表面に上記電極を形成することを特徴とするものである。

【0014】なお上述のリッジ部は、強誘電体の一表面に所定パターンの電極を形成し、この電極をマスクとして該一表面をエッチングすることにより、容易に形成することができる。

【0015】また、所定パターンの電極が所定周期 Λ で繰り返す周期電極である場合、上記リッジ部の高さは 0.1Λ 以上に設定されるのが望ましい。

【0016】一方本発明による光波長変換素子は、非線形光学効果を有する強誘電体に、上述の方法により周期ドメイン反転構造が形成されてなるものである。

【0017】この本発明による光波長変換素子においては、非線形光学効果を有する強誘電体としては、 LiNbO_3 、 $\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) または、それに MgO あるいは ZnO がドーブされたものが好適に用いられる。

【0018】

【発明の効果】図4の(A)は、従来の方法によって形成されるドメイン反転構造を概略的に示すものである。この場合は強誘電体31の一表面31aに所定パターンの電

極(例えば周期電極)32が形成され、これらの電極32を用いて前述のコロナ帯電法や直接電場印加法等により、強誘電体31に電場が印加される。それにより形成されるドメイン反転部33は、本来は実線表示のように形成されるべきところ、前述した染み出し電界により、破線表示のように広がって形成されてしまう。

【0019】それに対して本発明の方法においては、同図の(B)に示すように、強誘電体31の一表面31aに所定パターンの電極32に対応した形状のリッジ部31bが形成され、電極32はこのリッジ部31bの表面に形成される。このようにすると、図中Cで示す強誘電体31の電極間部分においては染み出し電界の強度が低くなり、そのため、ドメイン反転部33は図示のようにほぼ電極32の直下部分のみに形成されるようになる。

【0020】なお、上記電極32を形成した後、この電極32をマスクとして強誘電体表面31aをエッチングすることによりリッジ部31bを形成すれば、電極32をリッジ部形成のために有効利用でき、それによりドメイン反転構造形成のプロセスが簡略化されるので好ましい。

【0021】本発明の光波長変換素子は、非線形光学効果を有する強誘電体に、上述のような方法で周期ドメイン反転構造が形成されたものであるから、その周期ドメイン反転構造は周期性の良いものとなり、それにより、高い波長変換効率を実現可能となる。

【0022】また上記方法は、リッジ部を形成するという、いわば物理的な手法によって染み出し電界の影響を除くようにしたものであるから、前述のプロトン交換を適用する場合のように強誘電体の表面抵抗が低下することがない。したがって、本発明の光波長変換素子においては、強誘電体として LiNbO_3 、 $\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) や、それに MgO あるいは ZnO がドーブされたもの等の中のいずれを用いても(特に MgO がドーブされた LiNbO_3 を用いても)、表面抵抗低下に起因する周期ドメイン反転構造の周期性低下を招くことがない。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。図1は、本発明の第1の実施形態により強誘電体のドメイン反転構造を形成する工程を示している。この図1中、1は非線形光学効果を有する強誘電体である、 MgO がドーブされた LiNbO_3 (MgO-LN) の基板である。この MgO-LN 基板1は単分極化処理がなされて厚さ0.5 mmに形成され、最も大きい非線形光学定数 d_{31} が有効に利用できるようにZ面で光学研磨されている。

【0024】この MgO-LN 基板1の-Z面1a上にCrをスパッタして例えば厚さ50 nmのCr薄膜を形成した後、フォトリソグラフィとドライエッチングにより、同図(1)に示されるようなCr薄膜からなる周期電極2を形成する。この周期電極2は、例えば基板1の

X軸方向に一定の周期 Λ で繰り返すものである。なお図には表れていないが、周期電極2は全て共通の基部から延ばされたもので、互いに電氣的に導通する状態となっている。

【0025】次にこのMgO-LN基板1を、HF（フッ酸）とHNO₃（硝酸）とが1：2の比率で混合されるエッチング液中に浸漬する。すると、耐フッ硝酸性があるCrからなる周期電極2はエッチングされないため、この周期電極2がマスクとして作用して、図1の（2）に示すようにMgO-LN基板1の電極間部分がエッチングされる。

【0026】こうしてMgO-LN基板1の表面部分には、周期電極2の形状に対応した形状のリッジ部1bが形成され、周期電極2は各リッジ部1bの表面上に載っている状態となる。

【0027】次に図1の（3）に示すように、周期電極2をアース線3に接続してアースに落とし、基板1の+Z面1cの上方に配したコロナワイヤー4およびそれに接続された高圧電源5を用いて、基板1にコロナ帯電により電場を印加する。この際、基板1の温度は室温から300℃の間の範囲に設定し、コロナワイヤー4と基板1との距離は10mmに設定し、高圧電源5からこのコロナワイヤー4を介して例えば7kVの電圧を2秒間印加する。

【0028】この電圧印加により、基板1の-Z面1aの周期電極2が形成されていた箇所から+Z面1cまで貫通するドメイン反転部6が形成される。これらのドメイン反転部6は、周期電極2の周期 Λ と同じ周期で繰り返すものとなる。そしてこれらのドメイン反転部6は、周期電極2の間の部分の方には広がらずに、ほぼ電極2の直下部分のみに形成されて、周期性に優れたものとなる。その理由は、先に詳しく説明した通りである。

【0029】次に図2を参照して、本発明の強誘電体のドメイン反転構造形成方法の第2実施形態について説明

$$\epsilon_x \frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} + \epsilon_z \frac{\partial^2 \phi}{\partial Z^2} = 0$$

ϵ_x 、 ϵ_z はそれぞれ強誘電体結晶のX軸、Z軸方向の比誘電率

【0035】このラプラス方程式を近似計算した後、電界Z方向、すなわち結晶深さ方向の電界強度成分を計算した。この結果、電界強度は結晶表面つまり電極界面で最も大きく、結晶内部に行くに従って急激に低下することが分かった。そして、最適電極形状時に電極エッジ部直下の結晶内部0.1 Λ の深さにおいて、電界強度は最大値の約30%に低下していることが確認された。少なくともこの程度まで電界強度が低下すれば、電極間部分でドメイン反転が起き難くなるので、リッジ部の高さをこの0.1 Λ 以上の値に設定するのが望ましい。

する。なおこの図2において、図1中の要素と同等の要素には同番号を付し、それらについての重複した説明は省略する。

【0030】この第2実施形態においては、同図（1）に示されるように、MgO-LN基板1の+Z面1c上にCr周期電極2を形成する。その後このMgO-LN基板1を、例えば150℃に保ったピロリン酸中に浸漬すると、周期電極2がマスクとして作用して、MgO-LN基板1の電極間部分がプロトン交換される。なお同図の（2）に、このプロトン交換がなされた部分を1dとして示してある。このとき、ピロリン酸を過度に高温にしておくと、Cr周期電極2が溶けてしまうので、温度条件を適切に設定する必要がある。

【0031】次にMgO-LN基板1を、HF（フッ酸）とHNO₃（硝酸）とが1：2の比率で混合されるエッチング液中に浸漬する。すると、耐フッ硝酸性があるCrからなる周期電極2はエッチングされず、またプロトン交換部1dはエッチングレートが高いことから、このプロトン交換部1dのみ、つまり電極間部分のみが良好にエッチングされる。

【0032】そこでこの場合も、MgO-LN基板1の表面部分には、周期電極2の形状に対応した形状のリッジ部1bが形成され、周期電極2は各リッジ部1bの表面上に載っている状態となる。次いで、第1実施形態と同様に基板1にコロナ帯電により電場を印加すれば、この場合もほぼ電極2の直下部分のみにドメイン反転部が形成されるようになる。

【0033】なおリッジ部1bの高さは、周期電極2の周期 Λ に対して0.1 Λ 以上確保するのが望ましい。その理由は、以下の通りである。周期電極直下に誘起される電位 ϕ （X，Z）は次の2次元ラプラス方程式を満たす。

【0034】

【数1】

【0036】以上説明した2つの実施形態においては、周期電極2をエッチングあるいはプロトン交換のマスクとして利用してリッジ部1bを形成しているため、このリッジ部形成までのプロセスが簡略化されて好ましい。

【0037】しかし、リッジ部の形成方法はこのような方法に限定されるものではなく、その他例えば、ドライエッチングやイオンビームミリング等によって電極パターン間の強誘電体表面を物理的にエッチングする方法等も適用可能である。

【0038】一方、強誘電体に電場を印加する方法も、

上記実施形態で適用されたコロナ帯電法に限られるものではなく、その他例えば、前述した直接電場印加法等を用いることもできる。

【0039】次に、本発明による光波長変換素子について説明する。例えば上記第1実施形態のようにして、MgO-LiNbO₃基板1のX軸方向に並ぶ周期ドメイン反転部6を形成し、X面および-X面を研磨し、また無反射コートを施してそれぞれ光通過面20a、20bとすることにより、図3に示すようなバルク結晶型の光波長変換素子20が得られる。

【0040】この周期ドメイン反転構造を有するバルク結晶型光波長変換素子20を、同図に示す半導体レーザー励起YAGレーザーの共振器内に配置した。この場合、基本波波長946 nmに対して位相整合を取るため、MgO-LiNbO₃の屈折率の波長分散を考慮して、電極2の周期 Λ は4.7 μ mとした。

【0041】この半導体レーザー励起YAGレーザーは、波長809 nmのポンピング光としてのレーザービーム10を発する半導体レーザー11と、発散光状態のレーザービーム10を収束させる集光レンズ12と、Nd（ネオジウム）がドーピングされたレーザー媒質であって上記レーザービーム10の収束位置に配されたYAG結晶13と、このYAG結晶13の前方側（図中右方）に配された共振器ミラー14とからなる。光波長変換素子20は、この共振器ミラー14とYAG結晶13との間に配置されている。

【0042】YAG結晶13は波長809 nmのレーザービーム10により励起されて、波長946 nmの光を発する。この光は、所定のコートが施されたYAG結晶端面13aと共振器ミラー14のミラー面14aとの間で共振し、波長946 nmの固体レーザービーム15が得られる。

【0043】この固体レーザービーム15は光波長変換素子20に入射して、波長が1/2すなわち473 nmの第2高調波16に変換される。基本波としての固体レーザービーム15と第2高調波16は、周期ドメイン反転領域において位相整合（いわゆる疑似位相整合）し、ほぼこの第2高調波16のみが共振器ミラー14から出射する。上述した通り、ドメイン反転部6は周期性に優れたものとなっているので、良好に位相整合が取られ、高い波長変換効率の下に高強度の第2高調波16が得られるようになる。

【0044】以下、ドメイン反転部6の周期性が従来に比べて改善されている点について、具体的なデータを挙げて説明する。本例においては、半導体レーザー11の出

力が200 mWのとき、10mWの第2高調波16が得られる結晶の得率は、約50%以上と大幅に改善された。また、最大20mWの出力が得られた。これに対し、本発明の方法を適用しない場合の最大出力は10mW、上記のような結晶の得率は10%以下であった。

【0045】なお以上は、MgOがドーブされたLiNbO₃にドメイン反転構造を形成する実施形態について説明したが、本発明はその他の強誘電体、例えばZnOがドーブされたLiNbO₃、や、MgOあるいはZnOがドーブされたLiTaO₃、さらには、ノンドーブのLiNbO₃、やLiTaO₃等にドメイン反転構造を形成する上でも適用可能であり、そして同様の効果を奏するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態の方法により周期ドメイン反転構造を形成する様子を示す概略図

【図2】本発明の第2実施形態の方法により周期ドメイン反転構造を形成する様子を示す概略図

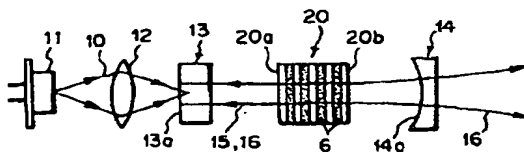
【図3】本発明の方法により作成された周期ドメイン反転構造を有するバルク結晶型光波長変換素子の使用状態を示す概略側面図

【図4】本発明方法の作用効果を説明する説明図

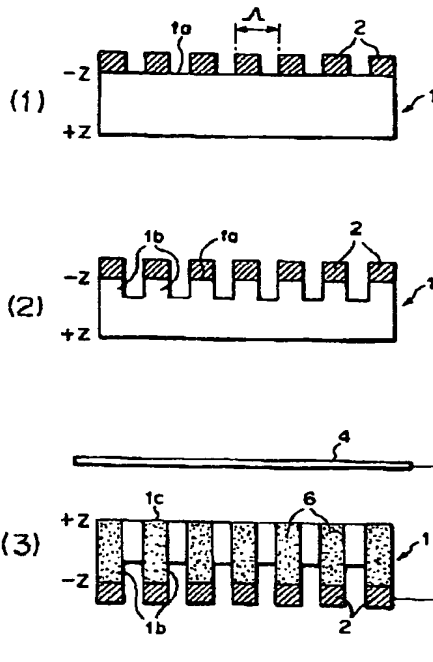
【符号の説明】

- 1 MgO-LiNbO₃、基板（Z板）
- 1a MgO-LiNbO₃、基板の-X面
- 1b MgO-LiNbO₃、基板のリッジ部
- 1c MgO-LiNbO₃、基板の+Z面
- 1d MgO-LiNbO₃、基板のプロトン交換部
- 2 周期電極
- 3 アース線
- 4 コロナワイヤー
- 5 高圧電源
- 6 ドメイン反転部
- 10 レーザービーム（ポンピング光）
- 11 半導体レーザー
- 12 集光レンズ
- 13 YAG結晶
- 14 共振器ミラー
- 15 固体レーザービーム（基本波）
- 16 第2高調波
- 20 バルク結晶型光波長変換素子

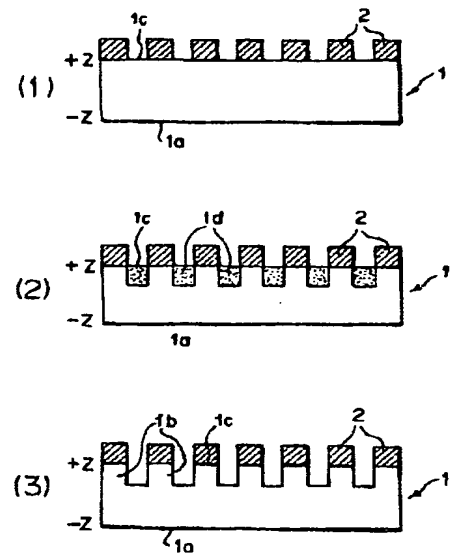
【図3】



【図 1】



【图 2】



【図 4】

